



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 JUL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

27 JUIN 2003

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES RIFCES DATE 27 JUIN 2003 INPI LYON LIEU 0307816 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 27 JUIN 2003		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES ESSON Jean-Pierre Direction de Propriété Industrielle Centre de la Recherches de Lyon BP 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03086			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé de purification de diamines			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Avenue Ramboz	
	Code postal et ville	69190 SAINT FONS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

27 JUIN 2003		Remise à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES		DATE 69 INPI LYON	
LIEU		0307816	
N° D'ENREGISTREMENT		NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03086	
6 MANDATAIRE			
Nom		ESSON	
Prénom		R 03086	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Direction de la Propriété Industrielle	
Adresse		07046	
Rue		Centre de Recherches de Lyon	
Code postal et ville		BP 62	
N° de téléphone (facultatif)		69192 Saint Fons cedex	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 52	
Adresse électronique (facultatif)		04 72 89 69 68	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence);	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON JEAN PIERRE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

Procédé de purification de diamines

5

La présente invention concerne un procédé de purification de diamines obtenues par hydrogénation de dinitriles.

10

Elle se rapporte plus particulièrement à la purification d'hexaméthylène diamine obtenue à partir de l'hydrogénation de l'adiponitrile.

15

Les diamines sont des intermédiaires chimiques importants notamment dans la fabrication de polymères. Ainsi, l'hexaméthylène diamine est un monomère important dans la fabrication des polyamides, notamment pour la production du polyhexaméthylène adipamide.

20

Pour la fabrication de tels polyamides, il est important et nécessaire que l'hexaméthylène diamine présente des caractéristiques de pureté très élevées. En effet, la présence d'impuretés conduit à des difficultés pour obtenir un degré de polymérisation élevé et surtout à des polymères de couleur jaunâtre. De plus, des difficultés importantes sont rencontrées dans l'utilisation de ces polymères notamment dans la réalisation de fils ou fibres, comme par exemple, un taux de casse au filage et étirage élevé. En outre, ces impuretés peuvent entraîner des irrégularités dans la structure du polymère et la section des fils générant des irrégularités de teinture très préjudiciable pour la qualité des surfaces textiles.

25

Ces caractéristiques de régularité tinctoriale sont primordiales dans la production de surface textile pour l'habillement ou pour le revêtement de surface.

30

En conséquence, de nombreux travaux ont été effectués depuis très longtemps pour obtenir de l'hexaméthylène diamine de pureté la plus élevée possible, ou au moins contenant le minimum de composés induisant des pertes de caractéristiques indiquées précédemment, quand celles-ci ont pu être identifiées.

35

Ainsi, un premier procédé proposé permettant de purifier l'hexaméthylène diamine consiste à distiller cette diamine en présence d'une base. Un tel procédé est par exemple décrit dans les brevets

US 2 987 452, Ep 497 333 et GB 1 238 351. Toutefois, ce procédé présente des inconvénients comme par exemple :

- la maîtrise de la solubilité des bases
- l'incinération des composés lourds formés lors de la distillation
- 5 - la nécessité d'utiliser des matériaux spéciaux résistants aux milieux corrosifs pour la réalisation des équipements

D'autres procédés ont été proposés, comme par exemple la distillation de l'hexaméthylène diamine en présence d'eau ou d'un composé inerte (WO 9834900, WO9834901, WO 9834902).

- 10 Un des buts de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de purification de diamines et plus particulièrement d'hexaméthylène diamine permettant d'obtenir une élimination importante des composés gênants et donc une diamine pouvant être utilisée notamment dans les procédés de fabrication de polyamides plus particulièrement les polyamides pour la fabrication de fils ou fibres.

- 15 A cet effet, l'invention propose un procédé de purification de diamines aliphatiques consistant à traiter la diamine ou le milieu réactionnel résultant de la synthèse de la diamine par l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt.
- 20

- Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, la diamine à purifier est contenue dans le milieu réactionnel résultant de sa synthèse. Les procédés de synthèse les plus généralement utilisés mettent en œuvre une hydrogénation de composés dinitriles, comme l'hydrogénation de l'adiponitrile en hexaméthylène diamine en présence d'un catalyseur d'hydrogénation tel que les métaux de Raney comme le nickel de Raney.
- 25

- Dans ce mode de réalisation, le traitement d'hydrogénation de l'invention est directement réalisé sur le milieu réactionnel résultant de l'étape de synthèse, après éventuellement séparation du dinitrile qui n'a pas été transformé.
- 30

Dans un autre mode de réalisation, le traitement d'hydrogénation de l'invention peut être réalisé avec une diamine extraite du milieu réactionnel, par exemple par distillation.

- 35 Quel que soit le mode de réalisation du traitement, le système catalytique utilisé est avantageusement du type catalyseur supporté. L'élément ou les éléments catalytiques cités précédemment sont déposés précipités ou adsorbés sur un support généralement inerte, selon

des techniques connues de l'homme du métier. Tout support utilisé de manière usuelle dans le domaine de la catalyse supportée peut être utilisé dans la présente invention.

5 A titre indicatif, on peut citer, comme exemple, de support convenable pour l'invention, les charbons, les oxydes de titane, de zirconium, de magnésium, d'alumine ou analogue.

La concentration pondérale en élément catalytique est généralement comprise entre 0.1 % et 16 % par rapport au système catalytique élément/support.

10 De même, l'étape d'hydrogénation de l'invention peut être mise en œuvre selon les techniques habituelles. De manière préférentielle, les techniques utilisées sont soit l'utilisation d'un système catalytique en lit fixe ou fluidisé soit une mise en suspension du catalyseur dans le milieu réactionnel et récupération du catalyseur par filtration ou décantation.

15 Les conditions de mise en œuvre de la réaction d'hydrogénation sont celles connues de l'homme du métier pour les réactions d'hydrogénation. A titre indicatif, la température de réaction est comprise entre 50 °C et 200 °C, la pression d'hydrogène étant comprise entre 0.1 MPa et 5 MPa. Par ailleurs, on peut utiliser un gaz contenant de l'hydrogène ou ajouter au milieu réactionnel un composé générateur d'hydrogène.

20

Après hydrogénation, la diamine est avantageusement extraite du milieu par distillation, selon les techniques habituelles ou le traitement d'hydrogénation de l'invention peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel.

25 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé de purification des diamines est mis en œuvre de manière concomitante avec l'étape de distillation des diamines.

Dans ce mode de réalisation, le milieu réactionnel résultant de l'hydrogénation des dinitriles en diamines est alimenté, après extraction des dinitriles n'ayant pas réagi, dans une étape de
30 distillation des diamines, généralement dans la partie inférieure d'une colonne de distillation. Dans un tel procédé, la diamine pure est récupérée en tête de colonne.

Selon l'invention, une partie du flux liquide circulant dans la colonne de distillation est soutirée et alimentée dans un réacteur d'hydrogénation. Dans ce réacteur est mis en œuvre l'étape
35 d'hydrogénation conforme à l'invention. Le flux résultant est alimenté dans la colonne de distillation, avantageusement dans une zone située en amont ou en aval de la zone de soutirage décrite ci-dessus.

Le procédé de l'invention s'applique plus particulièrement à la purification des diamines aliphatiques linéaires ou ramifiées qui comprennent de 2 à 10 atomes de carbone.

- 5 Parmi ces diamines, l'hexaméthylène diamine, la méthyl-pentane diamine qui sont obtenues par hydrogénation de l'adipodinitrile ou du méthyl gultaronitrile sont les diamines préférées.

Le procédé de purification de l'invention permet d'éliminer des impuretés contenues dans ces composés comme notamment la tétrahydroazépine (THA).

10

D'autres impuretés peuvent être présentes dans la diamine comme l'hexaméthylène, l'iminocyano cyclopentane (ICCP), par exemple.

15

Pour apprécier la qualité des diamines et notamment de l'hexaméthylène diamine, notamment pour l'utilisation comme monomère pour l'obtention de polyamide, il est usuel de déterminer l'indice polarographique de ce composé appelé IPOL.

20

Cet indice polarographique représente notamment la concentration en composés imines dans le milieu. Il est déterminé par polarographie et exprimé en moles de fonction imine par tonne d'échantillon à doser.

D'autres détails, avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous à titre d'illustration. Ces exemples ont un caractère purement indicatif.

Exemple 1

- 25 De l'hexaméthylène diamine obtenue par hydrogénation d'adiponitrile en présence de nickel de Raney a été distillée.

La concentration pondérale des principales impuretés est la suivante :

- > % poids de THA : 0,113 %
- > IPOL mmol/t : 7900

- 30 L'hexaméthylène diamine est introduite dans un réacteur agité comprenant un catalyseur palladium sur charbon contenant 0,5 % de palladium. Le catalyseur est commercialisé par la société ENGELHARD.

La pression en hydrogène est de 18 bar.

Après 120 minutes de réaction à 120°C, l'hexaméthylène diamine récupérée contient 0,0043% de THA et présente un IPOL de 4000.

5 Exemple 2

Un essai similaire à l'exemple 1 a été réalisé pour traiter une hexaméthylène diamine contenant 0,1066 % de THA et un IPOL de 12 000.

Après 120 minutes de traitement à 120°C, la teneur en THA a chuté à 0,0072% et l'IPOL à 1900.

10

Exemple 3

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, une purification d'une hexaméthylène diamine contenant 0,0406 % de THA et un IPOL de 4671 a été traitée pendant 60 minutes à une température de 135°C.

15

L'hexaméthylène diamine obtenue présente une concentration en THA de 0,00036% et un IPOL de 244.

20

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de purification de diamines aliphatiques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'hydrogénation de la diamine en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de l'hydrogénation est un catalyseur supporté, le support de l'élément catalytique étant choisi dans le groupe comprenant les charbons, les oxydes de titane, de zirconium, de magnésium, l'alumine.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la diamine est extraite du milieu après hydrogénation par distillation.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes en ce que le traitement d'hydrogénation est réalisé sur un milieu réactionnel issu de la synthèse de la diamine.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la diamine est synthétisée par hydrogénation d'un composé dinitrile.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le dinitrile présent dans le milieu réactionnel résultant est séparé avant l'étape d'hydrogénation dudit milieu réactionnel résultant.
7. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrogénation de la diamine est mise en œuvre avec un catalyseur sous forme de lit fixe ou fluidisé.
- 30 8. procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'hydrogénation de la diamine est mise en œuvre en présence d'une suspension de catalyseur.
- 35 9. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine ou le milieu réactionnel de synthèse est alimenté dans une étape de distillation, et en ce qu'une partie du flux liquide circulant dans la colonne de distillation est prélevée et soumise à une étape d'hydrogénation en présence d'un catalyseur tel que défini à la revendication 1, ledit flux

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé de purification de diamines aliphatiques, caractérisé en ce qu'il comprend une étape d'hydrogénation de la diamine en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine, le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur de l'hydrogénation est un catalyseur supporté, le support de l'élément catalytique étant choisi dans le groupe comprenant les charbons, les oxydes de titane, de zirconium, de magnésium, l'alumine.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la diamine est extraite du milieu après hydrogénation par distillation.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes en ce que le traitement d'hydrogénation est réalisé sur un milieu réactionnel issu de la synthèse de la diamine.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la diamine est synthétisée par hydrogénation d'un composé dinitrile.
- 25 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le dinitrile présent dans le milieu réactionnel résultant est séparé avant l'étape d'hydrogénation dudit milieu réactionnel résultant.
7. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydrogénation de la diamine est mise en œuvre avec un catalyseur sous forme de lit fixe ou fluidisé.
- 30 8. procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'hydrogénation de la diamine est mise en œuvre en présence d'une suspension de catalyseur.
- 35 9. procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine ou le milieu réactionnel de synthèse est alimenté dans une colonne de distillation, et en ce qu'une partie du flux liquide circulant dans la colonne de distillation est soutirée à partir d'un point de soutirage située le long de la colonne de distillation et soumis à une étape d'hydrogénation en présence d'un catalyseur comprenant un élément choisi dans le groupe comprenant le platine,

après hydrogénation étant réalimentée dans la colonne en amont ou en aval du point de soutirage.

- 5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine est choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la méthyl-pentane diamine.

le palladium, le ruthénium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le cobalt, ledit flux soutirée après hydrogénation étant réalimentée dans la colonne en amont ou en aval du point de soutirage.

- 5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la diamine est choisie dans le groupe comprenant l'hexaméthylène diamine, la méthyl-pentane diamine.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11 235 02

 DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1. .
 (Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 112 W 1260899

Vos références pour ce dossier
(facultatif)

R 03086

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0307816

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé de purification de diamines

LE(S) DEMANDEUR(S) :

 RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES
 Avenue Ramboz
 BP 33
 69192 SAINT-FONS

DESIGNER(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).

Nom

MARION

Prénoms

Philippe

Adresse

Rue

140, Route du Buye

Code postal et ville

69390

VERNAISON

Société d'appartenance (facultatif)

Nom

LETOURNEUR

Prénoms

DIDIER

Adresse

Rue

23 Bd de la Croix Rousse

Code postal et ville

69004 LYON

Société d'appartenance (facultatif)

Nom

Prénoms

Adresse

Rue

Code postal et ville

Société d'appartenance (facultatif)

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

JEAN PIERRE ESSON

26 Juin 2003